

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-325789

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

G01N 5/02

(21)Application number : 09-134945

(71)Applicant : TOTTORI PREF GOV

(22)Date of filing : 26.05.1997

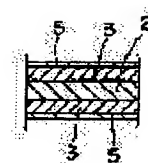
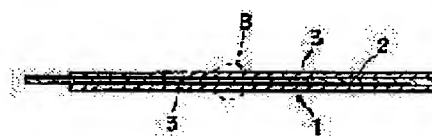
(72)Inventor : KUSANO HIROYUKI  
KIMURA SHINICHI

## (54) CRYSTAL VIBRATOR MOISTURE SENSOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the moisture resistance and durability of a moisture-sensing film and hence prevent deterioration, by accumulating the single-molecular film of a cellulose dielectric where hydrophobic long chain is added to cellulose macromolecule horizontally on the electrode surface of a crystal vibrator and fixing it in a layer.

**SOLUTION:** A monomolecular film 5 of a cellulose dielectric where a hydrophobic long chain is added to the cellulose macromolecule is horizontally accumulated and fixed in a layer on the surface of a gold electrode 3 that is deposited on both surfaces of a crystal vibrator 1 that is optically polished. In the cellulose macromolecule, one portion or entire portion of cellulose hydroxyl group is a fatty acid of for example at least one type of acetic acid, butyric acid, myristic acid, and stearic acid and is esterified fatty acid cellulose ester or its mixture. Then, the monomolecular film 5 is formed by dissolving a developed solution to a chloroform solvent and developing it onto pure water at 10-20° C, and is overlapped horizontally on the surface of the gold electrode 3 of the crystal vibrator 1 that is a fixed surface one by one, and a thin film is formed in a layer and is fixed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2969264

[Date of registration] 27.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The quartz-resonator humidity sensor characterized by having accumulated horizontally the monomolecular film of the cellulosic which added hydrophobic long-chain to the cellulose macromolecule on the electrode front face of a quartz resonator, and fixing to it in layers.

[Claim 2] A quartz resonator is a quartz-resonator humidity sensor according to claim 1 characterized by carrying out optical polish.

[Claim 3] A cellulosic is a quartz-resonator humidity sensor according to claim 1 characterized by esterifying the hydroxyl group of a cellulose by the long chain fatty acid.

[Claim 4] The monomolecular film of a cellulosic is a quartz-resonator humidity sensor according to claim 1 characterized by melting an expansion solution to a chloroform solvent, and developing and producing to 10 degrees C - 20 degrees C pure Minakami.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention belongs to the field of the technology of the quartz-resonator humidity sensor which can perform humidity measurement under high humidity environment, such as a high humidity tester for measuring a vegetable cultivation machine and the growth environment of a plantlet object.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, in seeds-and-saplings production, since a high humidity state has influence good for a growth reaction rate or an expression reaction from the stage of a seed, or the growth step in early stages of vegetable, it is known that the quartz-resonator humidity sensor which can perform stable humidity measurement by the optimal high humidity for the high humidity tester for measuring the growth environment of a cultivation machine and a plantlet object which can perform high humidity precision control etc. is required.

[0003] And there is "a thing which made the water adsorption film form there by melting the hydrophilic polymer which has the property to adsorb moisture to a suitable solvent, applying the solution on the surface of a quartz resonator, and volatilizing a solvent" indicated by JP,2-285236,A as a well-known quartz-resonator humidity sensor conventionally. And after applying to the electrode front face of a quartz resonator the dope liquid which consists of a water-soluble inorganic haloid salt, a hydrophilic polymer, and a water-soluble organic solvent, contact gelling is carried out with a water front face, this thing dries, and manufactures a quartz-resonator sensor.

[0004] Cellulose; Cellulose acetate, a butanoic acid cellulose, a cellulose propionate, Fatty-acid cellulose triester or those mixture, such as a cellulose acetate butyrate; An ethyl cellulose, Use the polymeric materials which have a cellulose system macromolecule as hydrophilic components, such as cellulose-ethers [, such as a methyl cellulose, ]; or a nitrocellulose, and a Nigrosine as a hydrophobic component as a moisture-sensitive film. That is, the quartz-resonator humidity sensor in which feeling \*\*\*\* of a macromolecule was formed on the quartz-resonator side is indicated by JP,8-105830,A in the macromolecule thin film which has a hydrophilic property and two hydrophobic opposite properties.

[0005] Moreover, the quartz-resonator humidity sensor in which the polyether sulphone moisture-sensitive film formed by the coating method was formed on the quartz-resonator front face is indicated by JP,7-260661,A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] All, since the molecular arrangement in a moisture-sensitive film is disorderly, the humidity sensor indicated by the above-mentioned official report has a possibility of leading to degradation of a moisture-sensitive film with excessive moisture child moisture absorption in high humidity, and has the problem that the moisture resistance as a high humidity sensor and endurance are inferior.

[0007] By controlling a moisture-sensitive film interior division child's array condition, this invention realizes the maximum dense state of aggregation of a molecule, and aims at offer of the quartz-resonator humidity sensor which can raise the moisture resistance of a quartz-resonator humidity sensor, and endurance by suppression of the invasion molecule in a moisture-sensitive film.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The quartz-resonator humidity sensor concerning this invention for solving the above-mentioned technical problem accumulates horizontally the monomolecular film of the cellulosic which added hydrophobic long-chain to the cellulose macromolecule on the electrode front face

of a quartz resonator, and fixes it to it in layers.

[0009] Optical polish of the quartz resonator in the quartz-resonator humidity sensor concerning this invention is carried out.

[0010] The cellulosic in the quartz-resonator humidity sensor concerning this invention esterifies the hydroxyl group of a cellulose by the long chain fatty acid.

[0011] The monomolecular film of the cellulosic in the quartz-resonator humidity sensor concerning this invention melts an expansion solution to a chloroform solvent, and develops and produces it to 10 degrees C - 20 degrees C pure Minakami.

[0012]

[Embodiments of the Invention] Explanation of the form of operation of the quartz-resonator humidity sensor applied to this invention with reference to drawing carries out accumulation fixation of the monomolecular film 5 of the cellulosic by which the vacuum evaporation of the golden electrode 3 is carried out to both sides of the crystal side 2, and, as for the quartz resonator 1, it added hydrophobic long-chain to the cellulose macromolecule in the front face of the golden electrode 3 at them in layers horizontally as indicated by drawing 3 from drawing 1.

[0013] Optical polish of the quartz resonator 1 is carried out, it is a thing and a cellulosic esterifies the hydroxyl group of a cellulose by the long chain fatty acid. And the monomolecular film 5 of a cellulosic melts an expansion solution to a chloroform solvent, and develops and produces it to 10 degrees C - 20 degrees C pure Minakami. Some or all of a hydroxyl group of a cellulose are fatty acids, such as one kind or two kinds or more of acetic acids, butanoic acid, a myristic acid, and stearin acid, and a cellulose system macromolecule is the esterified fatty-acid cellulose ester or its mixture.

[0014] Fixation of the monomolecular film 5 of the cellulosic which added hydrophobic long-chain to the cellulose macromolecule to the front face of the golden electrode 3 of the quartz resonator 1 in this invention was produced the method of producing the Langmuir film called single molecule accumulating method, and by carrying out formation fixation of every one thin film in layers level in piles on the front face of the golden electrode 3 of the quartz resonator 1 which is a fixed front face about the monomolecular film 5 of the cellulosic which it was got blocked and formed on the water surface.

[0015] The molecule to which the hydrophilic group was attached to the end of a hydrophobic group, for example, stearin acid,  $(CH_3(CH_2)_{16}COOH)$  has the property which turns hydrophilic-group-COOH downward on the water surface and becomes the layer of a single molecule, and this monomolecular layer serves as a "vapor film", a "liquid membrane", or an "individual film" by the size of the distance between molecules by the two-dimensional system. And it divides roughly for moving a monomolecular layer to a solid-state front face, and there are two kinds of methods. one —, if it maintains at the state of an individual film, being \*\*\*\*, crossing the water surface, making an individual base to be able to invade perpendicularly and go up and down, and applying sufficient surface pressure For every distance, a monomolecular layer laps one sheet at a time, it is produced, the sense of a membrane formation molecule pulls up, and it can invade with distance, and comes, distance becomes reverse, and a Y type membrane structure with the layer structure which makes a dyad layer a unit cell is made by the done Langmuir film.

[0016] Moreover, it says that it is the "level adhering method", and another establishes a base horizontally, and the water surface is made to paste and it moves it from a top, and the membrane structure of the X type which makes a unit cell the monomolecular layer by which there is no shift of the sense of a membrane formation molecule, and the hydrophobic group turned to the base side is made by this method. this invention was based on the perpendicular dipping process and the level adhering method.

[0017] As one using the CMOS inverter used for dispatch frequency measurement of a quartz resonator 1 of a feedback dispatch circuit is shown and it is shown in drawing, drawing 4 consists of a quartz resonator 1, an inverter 6, resistance R, and a capacitor C, and is connected with the microwave counter 7 which displays measured value. This circuit can change the mechanical vibration of a quartz resonator 1 into an electrical signal stably by forming a dispatch circuit between two capacitors C, using a quartz resonator 1 as an inductive-reactance element.

[0018] After accumulating one layer of stearin acid to the quartz resonator 1 of 15MHZ(s) which deposited the golden electrode 3, accumulation fixation of the monomolecular film 5 of a cellulosic is horizontally carried out in layers by well-known perpendicular dip coating and the well-known level adhering method.

[0019] A stearin acid monomolecular film is first accumulated for the improvement in adhesion with the golden electrode 3. Then, the expansion solution which melted the PAL MITOIRU cellulose 1m mol glucose/1 to the chloroform solvent was developed to pure Minakami with a water temperature of 10 degrees C - 20 degrees C, and the built up film whose thickness two-layer [ single-sided ] is about 40A was formed by the level adhering method.

[0020] thus, the frequency measuring device 8 by which the frequency which the quartz-resonator dispatch circuit using one quartz resonator 1 which made the PAL MITOIRU cellulose moisture-sensitive film form in a front face is shown in drawing 4 , and was measured was measured by the microwave counter 7 — 10 degrees C — 20 degrees C constant temperature — it installed into the tank of constant humidity and the frequency change to relative humidity was measured

[0021] On the front face of the golden electrode 3 of the quartz resonator 1 of the quartz-resonator humidity sensor concerning this invention As the membraneous quality when accumulating horizontally the monomolecular film 5 of the cellulosic which added hydrophobic long-chain to a cellulose macromolecule, and fixing to it in layers is shown in drawing 5 expressed with the relation between occupancy area and surface pressure Since the time of the temperature of a developing solution being 17 degrees C is decreasing linearly [ surface pressure ] from 30 mN/m to 5 mN/m, good [ at the time of accumulation / membraneous ] is known.

[0022] Moreover, since surface pressure is decreasing linearly from 25 mN/m to 15 mN/m when the temperature of a developing solution is 25 degrees C, it can be told to a thing with a temperature [ of a developing solution ] of 17 degrees C that the membraneous quality at the time of accumulation is subsequently good.

[0023] Thus, between the relative humidity of a quartz-resonator humidity sensor and the moisture-sensitive film weights (it asked from change of resonance frequency) which were created, as shown in drawing 6 , the good linear relation was brought about. Moreover, as elevated-temperature neglect, although it was left at 100 degrees C for 24 hours, change was not seen by the moisture absorption property.

[0024] Consequently, as shown in drawing 6 , it turns out that about 10Hz frequency shift amount per 10% of relative humidity is changing, and the quartz resonator which there is a good correlation and formed this moisture-sensitive film between relative humidity and the frequency shift amount fully functions as a humidity sensor within the limits of 12 ~ 95% of relative humidity.

[0025] It was air-dry on the 1st and the humidity test of a quartz-resonator humidity sensor conducted the damp-proof repeat experiment of measuring the sensitivity to humidity again, 3 times, after dipping the quartz-resonator humidity sensor in primary distilled water for 30 minutes.

[0026] As a result of three experiments, as shown in drawing 7 , if the number of times of an examination of moisture-sensitive degree of the cast film humidity sensor (<> mark in a graph) of a PAL MITOIRU cellulose increases, measured-value variation will fall. As opposed to this telling that a cast film exfoliates from the front face of the golden electrode 3, the surface coverage of moisture falls for the reason, and the moisture-sensitive degree of a cast film humidity sensor deteriorates exfoliation of a film like [ the PAL MITOIRU cellulose moisture-sensitive film humidity sensor (O mark in a graph) concerning this invention ] the degree sensor of cast membraneous quality — not being generated — therefore, the moisture resistance of a humidity sensor — change — there is nothing — moisture resistance — excelling —  
\*\*\*\*\* — things are understood In addition, X0 in drawing 7 shows the initial value of the measured value of frequency, and X shows the measured value of the frequency after an examination.

[0027] As mentioned above, after checking carrying out operation stabilized by this quartz-resonator humidity sensor in 95% [ of relative humidity ] R.H., it exposed at the moment into the atmosphere of 30% [ of relative humidity ] R.H. Consequently, as shown in drawing 8 , it converged on constant value in about 20 seconds. He can understand that the responsibility from this to humidity is very good.

[0028]

[Effect of the Invention] The quartz-resonator humidity sensor concerning this invention is excellent much more in respect of water resistance, and does so the effect that the stable hygrometry in high humidity is possible.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the plan showing one of the gestalten of operation of the quartz-resonator humidity sensor concerning this invention.

[Drawing 2] It is the A-A line cross section of drawing 1 .

[Drawing 3] It is an expanded sectional view in the alternate long and short dash line shown by B of drawing 2 .

[Drawing 4] It is drawing showing one of the gestalten of the operation of a quartz-resonator dispatch circuit using the quartz-resonator humidity sensor concerning this invention.

[Drawing 5] It is the graphical representation having shown the membraneous quality when accumulating the monomolecular film in this invention horizontally, and fixing in layers by relation between occupancy area and surface pressure.

[Drawing 6] It is the graphical representation having shown the example of a hygrometer side using the quartz-resonator humidity sensor concerning this invention by relation between a frequency shift amount and relative humidity.

[Drawing 7] It is the graphical representation having shown the humidity test result of the quartz-resonator humidity sensor concerning this invention by relation between measured-value variation and the number of times of an examination.

[Drawing 8] It is the graphical representation having shown the dehumidifying time of the quartz-resonator humidity sensor concerning this invention by the relation with a frequency shift amount.

[Description of Notations]

1 Quartz Resonator

2 Crystal Side

3 Golden Electrode

5 Monomolecular Film

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

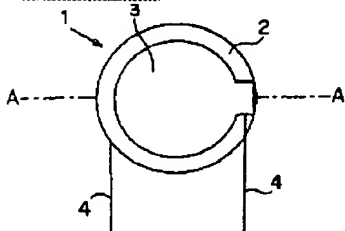
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

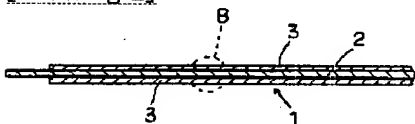
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

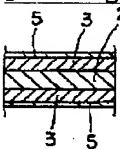
[Drawing 1]



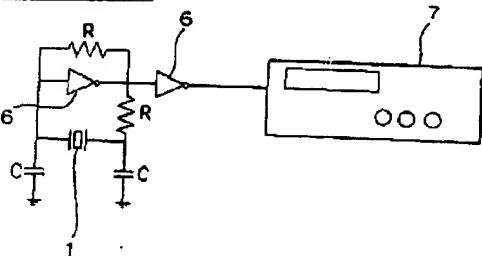
[Drawing 2]



[Drawing 3]

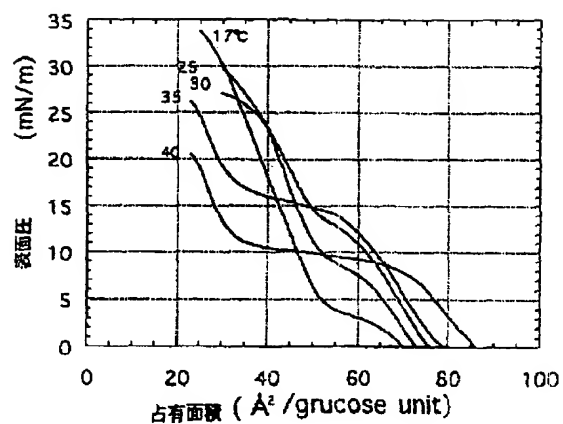


[Drawing 4]

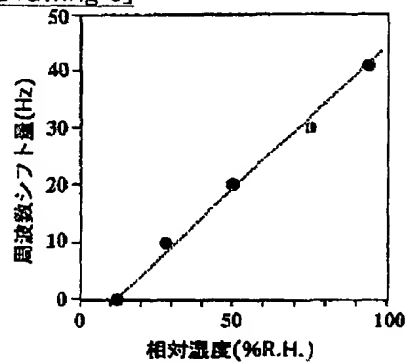


[Drawing 5]



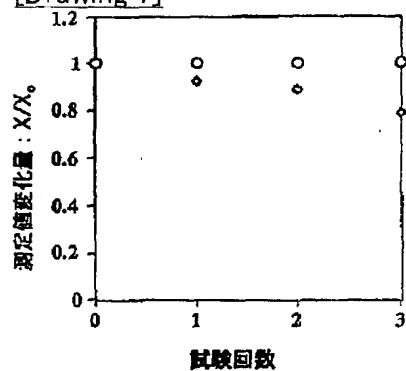


[Drawing 6]

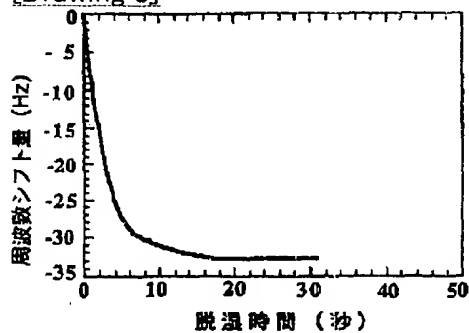


水晶振動子温度センサの温度計測例

[Drawing 7]



[Drawing 8]



水晶振動子温度センサの脱湿時間  
95% R. H. ~ 30% R. H

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-325789

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 1 N 5/02

識別記号

F I  
G 0 1 N 5/02

E

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-134945

(22) 出願日 平成9年(1997)5月26日

(71) 出願人 592072791

鳥取県

鳥取県鳥取市東町1丁目220

(72) 発明者 草野 浩幸

鳥取県鳥取市西品治941番地 県職員住宅

71-1-4

(72) 発明者 木村 伸一

鳥取県鳥取市西品治941番地 県職員住宅

71-1-8

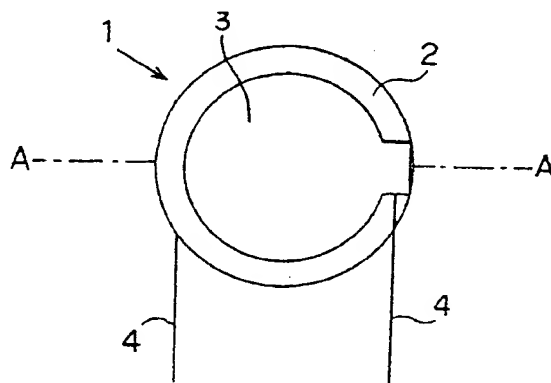
(74) 代理人 弁理士 大塚 博一

(54) 【発明の名称】 水晶振動子湿度センサ

(57) 【要約】

【課題】 感湿膜内分子の配列状態を制御することにより、分子の最密凝集状態を実現し、感湿膜内侵入分子の抑制により水晶振動子湿度センサの耐湿性、耐久性を向上させることができる水晶振動子湿度センサの提供。

【解決手段】 水晶振動子の電極表面に、セルロース高分子に疎水性長鎖を付加したセルロース誘導体の単分子膜を水平に累積して層状に固定したものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水晶振動子の電極表面に、セルロース高分子に疎水性長鎖を付加したセルロース誘導体の単分子膜を水平に累積して層状に固定したことを特徴とする水晶振動子湿度センサ。

【請求項2】 水晶振動子は、光学研磨されたものであることを特徴とする請求項1に記載の水晶振動子湿度センサ。

【請求項3】 セルロース誘導体は、セルロースの水酸基を長鎖脂肪酸でエステル化したものであることを特徴とする請求項1に記載の水晶振動子湿度センサ。

【請求項4】 セルロース誘導体の単分子膜は、展開溶液をクロロホルム溶媒に溶かし、10℃～20℃の純水上に展開して作製したものであることを特徴とする請求項1に記載の水晶振動子湿度センサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、植物の培養機、小植物体の生育環境を測定するための高湿度試験器等高湿度環境下で湿度計測ができる水晶振動子湿度センサの技術の分野に属するものである。

## 【0002】

【従来の技術】例えば、種苗生産において、種子の段階あるいは植物の初期の成長段階から高湿度状態が生育反応速度や形質発現反応により影響を与えることから、高湿度精密制御のできる培養機、小植物体の生育環境を測定するための高湿度試験器等に最適の高湿度での安定した湿度計測ができる水晶振動子湿度センサが必要であることは、知られている。

【0003】そして、従来公知の水晶振動子湿度センサとして、例えば、特開平2-285236号公報に記載されている「水分を吸着する性質を有する親水性重合体を適当な溶媒に溶かし、その溶液を水晶振動子の表面に塗布し、溶媒を揮発させることによりそこに水分吸着膜を形成させたもの」がある。そして、このものは、水溶性無機ハロゲン塩、親水性重合体および水溶性有機溶媒よりなるドープ液を水晶振動子の電極表面に塗布した後水表面と接触ゲル化させ、乾燥して水晶振動子センサを製造するというものである。

【0004】セルロース；酢酸セルロース、酪酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロースなどの脂肪酸セルローストリエステル若しくはそれらの混合物；エチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロースエーテル；またはニトロセルロース等の親水性成分としてのセルロース系高分子と疎水性成分としてのニグロシンとを有する高分子材料を感湿膜として用いる、つまり、親水性と疎水性の相反する2つの性質を有する高分子薄膜を水晶振動子面上に高分子感湿膜を形成した水晶振動子湿度センサは、特開平8-105830号に記載されている。

【0005】また、コーティング法によって形成されたポリエーテルスルホン感湿膜を水晶振動子表面に形成した水晶振動子湿度センサは、特開平7-260661号に記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の公報に記載されている湿度センサは、いずれも感湿膜内の分子配列が乱雑であるため、高湿度において過剰の水分子吸湿を伴い、感湿膜の劣化につながるおそれがあり、高湿度センサとしての耐湿性、耐久性が劣るという問題を有している。

【0007】本発明は、感湿膜内分子の配列状態を制御することにより、分子の最密凝集状態を実現し、感湿膜内侵入分子の抑制により水晶振動子湿度センサの耐湿性、耐久性を向上させることができる水晶振動子湿度センサの提供を目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明に係る水晶振動子湿度センサは、水晶振動子の電極表面に、セルロース高分子に疎水性長鎖を付加したセルロース誘導体の単分子膜を水平に累積して層状に固定したものである。

【0009】本発明に係る水晶振動子湿度センサにおける水晶振動子は、光学研磨されたものである。

【0010】本発明に係る水晶振動子湿度センサにおけるセルロース誘導体は、セルロースの水酸基を長鎖脂肪酸でエステル化したものである。

【0011】本発明に係る水晶振動子湿度センサにおけるセルロース誘導体の単分子膜は、展開溶液をクロロホルム溶媒に溶かし、10℃～20℃の純水上に展開して作製したものである。

## 【0012】

【発明の実施の形態】図を参照して本発明に係る水晶振動子湿度センサの実施の形態を説明すると、図1から図3に記載されているように、水晶振動子1は、水晶面2の両面に金電極3が蒸着されており、金電極3の表面には、セルロース高分子に疎水性長鎖を付加したセルロース誘導体の単分子膜5が水平に層状に累積固定されている。

【0013】水晶振動子1は、光学研磨されたものであり、セルロース誘導体は、セルロースの水酸基を長鎖脂肪酸でエステル化したものである。そして、セルロース誘導体の単分子膜5は、展開溶液をクロロホルム溶媒に溶かし、10℃～20℃の純水上に展開して作製したものである。セルロース系高分子は、セルロースの水酸基の一部または全部が1種類もしくは2種類以上の酢酸、酪酸、ミリスチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸であり、エステル化された脂肪酸セルロースエステルもしくはその混合物である。

【0014】本発明における水晶振動子1の金電極3の

表面への、セルロース高分子に疎水性長鎖を付加したセルロース誘導体の単分子膜5の固定は、単分子累積法とも言われるラングミュア膜の作製法、つまり、水面上に形成したセルロース誘導体の単分子膜5を固定表面である水晶振動子1の金電極3の表面に1枚ずつ水平に重ねて層状に薄膜を形成固定することによって作製した。

【0015】疎水基の末端に親水基が付いた分子、例えばステアリン酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ )は、水面上で親水基 $-\text{COOH}$ を下に向けて単分子の層になる性質を持っており、この単分子層は2次元系で分子間距離の大小によって「気体膜」、「液体膜」あるいは「個体膜」となる。そして、単分子層を固体表面へ移すには大別して2通りの方法がある。一つは「垂直浸せき法」で、水面を横切って個体基盤を上下させ、十分な表面圧をかけて個体膜の状態に保っておくと、各行程ごとに1枚ずつ単分子層が重なって作製され、成膜分子の向きが引き上げ行程と浸せき行程とが逆になり、出来上がったラングミュア膜は2分子層を単位胞とする層状構造を持ったY型の膜構造ができるというものである。

【0016】またもう一つは、「水平付着法」で、基盤を水平に構え上から水面に接着させて移し取るというもので、この方法では成膜分子の向きの交代はなく、疎水基が基盤側に向けた単分子層を単位胞とするX型の膜構造ができるというものである。本発明は、垂直浸せき法及び水平付着法によった。

【0017】図4は、水晶振動子1の発信周波数測定に使用したCMOSインバータを用いた帰還発信回路の1例を示すもので、図に示すように、水晶振動子1、インバータ6、抵抗R、コンデンサCから構成されており、測定値を表示するマイクロウェーブカウンタ7に連結されている。本回路は水晶振動子1を誘導性リアクタンス素子として用い、2つのコンデンサCとの間で発信回路を形成することにより、水晶振動子1の機械振動を安定的に電気信号に変換できるものである。

【0018】金電極3を蒸着した15MHzの水晶振動子1にステアリン酸を1層累積した後、公知の垂直浸漬法及び水平付着法により、セルロース誘導体の単分子膜5が水平に層状に累積固定されている。

【0019】金電極3との密着性向上のため、まずステアリン酸単分子膜を累積する。その後、バルミトイルセルロースをクロロホルム溶媒に1m mol glucose/l溶かした展開溶液を水温10℃～20℃の純水上に展開し、水平付着法により片側2層の層厚が約40Åの累積膜を形成した。

【0020】このようにして表面にバルミトイルセルロース感湿膜を形成させた1個の水晶振動子1を用いた水晶振動子発信回路が図4に示されており、測定された周波数はマイクロウェーブカウンタ7によって計測されるようにした周波数測定装置8を10℃～20℃の恒温恒湿の水槽中に設置し、相対湿度に対する周波数変化を計

測した。

【0021】本発明に係る水晶振動子湿度センサの水晶振動子1の金電極3の表面に、セルロース高分子に疎水性長鎖を付加したセルロース誘導体の単分子膜5を水平に累積して層状に固定した時の膜質を占有面積と表面圧との関係で表した図5に示すように、展開液の温度が17℃の時に表面圧が30mN/mから5mN/mの間で直線的に減少していることから累積時の膜質の良好さが分かる。

【0022】また、展開液の温度が25℃の時も表面圧が25mN/mから15mN/mの間で直線的に減少していることから、展開液の温度17℃のものに次いで累積時の膜質が良好であるといえる。

【0023】このようにして作成された水晶振動子湿度センサの相対湿度と感湿膜重量(共振周波数の変化から求めた)との間には、図6に示すように、良好な直線関係がもたらされた。また、高温放置として、100℃に24時間放置したが、その吸湿特性に変化はみられなかった。

【0024】その結果、図6に示すように、相対湿度12～95%の範囲内で、相対湿度10%あたり、約10Hz周波数シフト量に変化しており、相対湿度と周波数シフト量の間には良好な相関関係があり、この感湿膜を形成した水晶振動子が湿度センサとして十分に機能することがわかる。

【0025】水晶振動子湿度センサの耐湿性試験は、水晶振動子湿度センサを一次蒸留水に30分浸した後、1日風乾し、再び湿度に対する感度を測定するという耐湿性繰り返し実験を3回行った。

【0026】3回の実験の結果、図7に示すように、バルミトイルセルロースのキャスト膜湿度センサ(グラフ中の◇印)の感湿度は試験回数が増えると測定値変化量が低下している。これは、キャスト膜が金電極3の表面から剥離し、そのために水分の吸着率が低下し、キャスト膜湿度センサの感湿度が劣化することを物語っているのに対して、本発明に係るバルミトイルセルロース感湿膜湿度センサ(グラフ中の○印)にはキャスト膜質湿度センサのような膜の剥離が生ぜず、したがって、湿度センサの耐湿性に変化はなく、耐湿性が優れていることがわかる。なお、図7におけるX0は周波数の測定値の初期値を示し、Xは試験後の周波数の測定値を示すものである。

【0027】上記のように、この水晶振動子湿度センサが相対湿度95%R.H.で安定した動作を確認したあと、相対湿度30%R.H.の雰囲気中に瞬間さらした。その結果、図8に示すように、約20秒で一定値に集束した。このことから、湿度変化への応答性が極めて良いことが理解できる。

【0028】

【発明の効果】本発明に係る水晶振動子湿度センサは、

耐水性の点で一段と優れ、高湿度での安定した湿度測定が可能であるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水晶振動子湿度センサの実施の形態の一つを示す平面図である。

【図2】図1のA-A線断面図である。

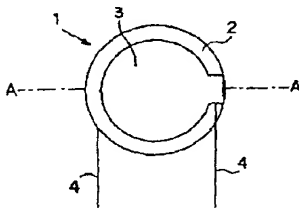
【図3】図2のBで示す一点鎖線内の拡大断面図である。

【図4】本発明に係る水晶振動子湿度センサを用いた水晶振動子発信回路の実施の形態の一つを示す図である。

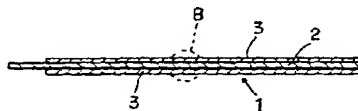
【図5】本発明における単分子膜を水平に累積して層状に固定した時の膜質を占有面積と表面圧との関係で示したグラフ図である。

- 10 1 水晶振動子  
2 水晶面  
3 金電極  
\* 5 単分子膜

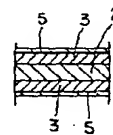
【図1】



【図2】

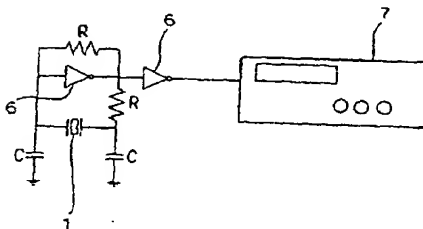


【図3】

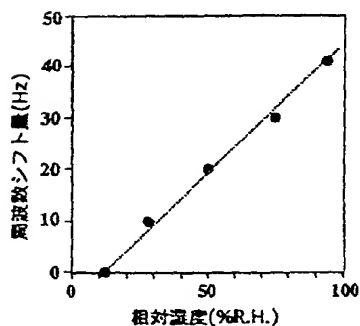


【図5】

【図4】



【図6】



水晶振動子湿度センサの湿度計測例

\* 【図6】本発明に係る水晶振動子湿度センサを用いての湿度計測例を周波数シフト量と相対湿度との関係で示したグラフ図である。

【図7】本発明に係る水晶振動子湿度センサの耐湿性試験結果を測定値変化量と試験回数との関係で示したグラフ図である。

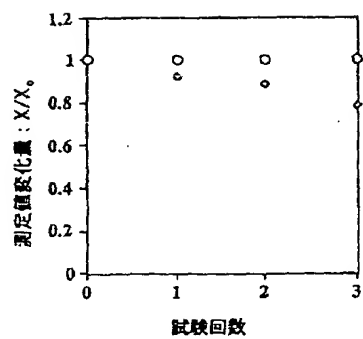
【図8】本発明に係る水晶振動子湿度センサの脱湿時間を周波数シフト量との関係で示したグラフ図である。

【符号の説明】

(5)

特開平10-325789

【図7】



【図8】

